Zur

Kenntniss aromatischer Nitrosobasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Leonhard Wacker
aus Oestheim (Mittelfranken).

Erlangen 1888.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Zur

Kenntniss aromatischer Nitrosobasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Leonhard Wacker
aus Oestheim (Mittelfranken).

Erlangen, 1888.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Nachstehende Untersuchung wurde im Wintersemester 1886/87 im Universitätslaboratorium Erlangen ausgeführt. Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die mir erwiesene, liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

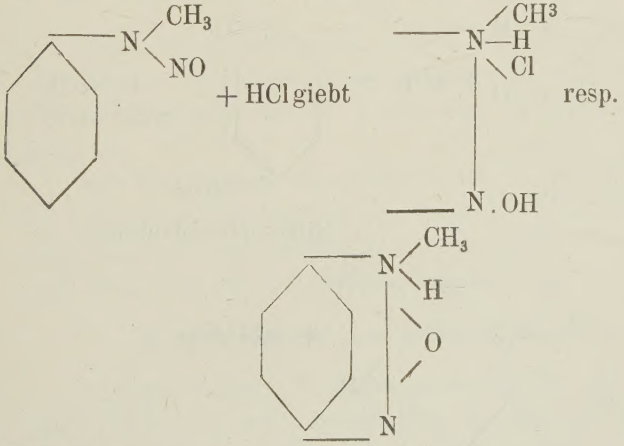
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0169

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidokörper ist je nach der Constitution der letzteren eine sehr verschiedene; so bilden sich bekanntlich aus primären Aminen die Diazokörper resp. deren Zersetzungsprodukte, die Alkohole. Die sekundären Amine der aromatischen, sowie fetten Reihe liefern unter dem Einflusse von salpetriger Säure die sogenannten Nitrosamine, Verbindungen, in denen der Imidwasserstoff durch die Nitrosogruppe substituirt ist.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen reagieren tertiäre Amine der Fettreihe mit salpetriger Säure gar nicht, zum wesentlichen Unterschiede von denen der aromatischen Reihe, welche hierbei Nitrosokörper bilden, deren Repräsentant das von Bayer und Caro entdeckte Nitrosodimethylanilin[1]) ist.

Solche para-Nitrosobasen von der Constitution des Nitrosodimethylanilins lassen sich leicht nach der Methode der Herren O. Fischer und E. Hepp aus den Nitrosaminen durch Umlagerung der Nitrosogruppe mit alkoholischer Salzsäure erhalten[2]) z. B.:

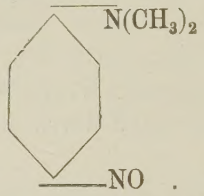


1) Ber. d. d. chem. Ges. VII. 809.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 2991. XX. 1247.

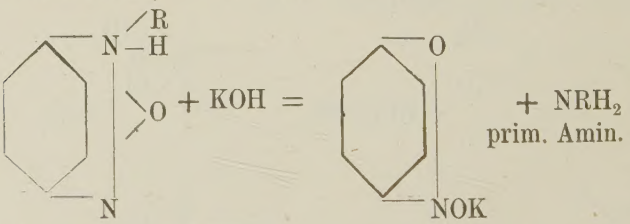
Was die Eigenschaften dieser neu entstehenden Nitrosobasen anbelangt, so stimmen dieselben vollkommen mit denjenigen des Nitrosodimethylanilins überein und sind somit zweifellos dem p. Nitrosodimethylanilin analog constituirt.

Bayer und Caro (loc. cit.) nehmen für das Nitrosodimethylanilin folgende Constitutionsformel an:

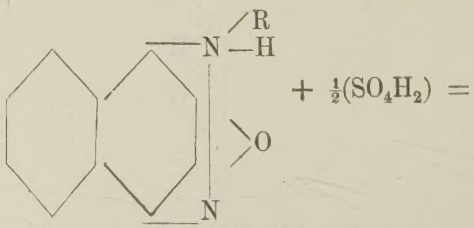


O. Fischer und E. Hepp, sowie V. Meyer[1]) betrachten seit neuester Zeit diese Nitrosobasen als Abkömmlinge des Dichinonoxims und zwar als Anhydride desselben, sodass ihnen die bereits oben graphisch dargestellte Struktur zukommt.

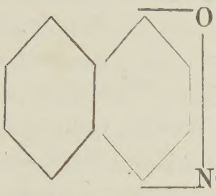
Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge oder bei den α-Naphtylaminderivaten besser mit verdünnter Schwefelsäure spalten sich diese Nitrosokörper in die entsprechenden primären Amine und Nitrosophenol resp. Naphtol nach folgenden Gleichungen: (die Radikale seien der Einfachheit halber mit R. bezeichnet)



Nitrosophenolkalium



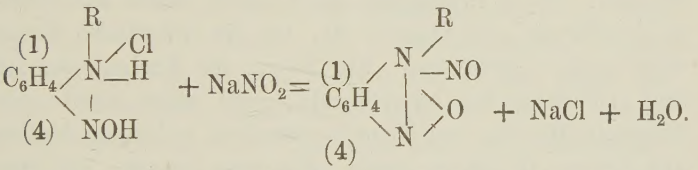
1) Ber. d. d. chem. Ges. XX. 532.



$+ NRH_2(\frac{1}{2}SO_4H_2)$

α-Nitrosonaphtol prim. Aminsulfat.

Durch Reduktion der Nitrosobasen erhält man Derivate des Phenylen- resp. Naphtylendiamins. Durch vorsichtige Oxydation entstehen p-Nitro-Derivate ganz anolog wie das Nitrosodimethylanilin p-Nitrodimethylanilin gibt. Vom Nitrosodimethylanilin unterschieden sie sich in ihren Eigenschaften nur dadurch, dass sie sich in der Kälte in fixen, ätzenden Alkalien auflösen und damit sogar Salze bilden, welche aber durch Kohlensäure wiederum zerlegt werden. Als sekundäre Basen sind dieselben im Stande abermals eine Nitrosogruppe aufzunehmen und in Nitrosamine überzugehen, z. B.:



Diese Nitrosamine sind jedoch beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure keiner Umlagerung mehr fähig, weil die para-Stellung bereits durch eine Nitrosogruppe besetzt ist.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. O. Fischer habe ich nun die Nitrosoderivate des Normalpropylanilins, Isobutylanilins, α-Dinaphtylamins u. α-Phenylnaphtylamins studirt und theile ich die erhaltenen Resultate mit.

1) Nitrosamin des n-Propylanilins.

Das erforderliche Propylanilin wurde nach der Methode von A. W. Hofmann[1]) hergestellt. Zu diesem Zweck wurde

1) Annalen d. Chemie 74, 128.

reines Anilin mit etwas mehr als der doppelten Menge von gut getrocknetem Propylbromid circa 36 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Alsdann wurde das überschüssige Propylbromid auf dem Wasserbad abdestillirt und dann die Krystallmasse mit Wasser versetzt und gelöst. Hierauf wurde in der Kälte Natronlauge zugesetzt bis zur Neutralisation, um das gebildete bromwasserstoffsaure Propylanilin zu zersetzen. Das ausgeschiedene Oel, welches grösstentheils obenauf schwimmt, wurde abgehoben. Die wässerige Flüssigkeit selbst wurde noch mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und die ganze Masse mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das getrocknete Oel wurde fraktionirt, um es von dem unveränderten Anilin zu trennen. Hierbei ist zu bemerken, dass sich bei zu langem Erhitzen von Anilin mit Propylbromid nicht unbedeutende Mengen von Dipropylanilin bilden. Das so erhaltene Propylanilin wird in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Diese Flüssigkeit wurde dann sofort mit Aether ausgeschüttelt und zwar so oft, bis die ätherische Lösung nicht mehr gefärbt war. Ein Zusatz von Kochsalz zur Lösung erleichtert das Ausschütteln, weil sonst nicht unbedeutende Mengen von Nitrosoverbindung in Lösung bleiben; aus diesem Grund ist auch, wie oben gesagt, ein allzugrosser Ueberschuss an Wasser resp. verdünnter Salzsäure zu vermeiden.

Das Nitrosopropylanilin ist dem Nitrosoäthylanilin in seinem Verhalten sehr ähnlich, dasselbe kann mit Wasserdämpfen destillirt und auf diese Weise gereinigt werden[1]).

Zur Verwandlung in die p-Nitrosobase ist es nun nicht nöthig, das Nitrosopropylanilin mit Wasserdämpfen überzutreiben, da das bei der fraktionirten Destillation etwa noch dabei gebliebene Anilin beim Versetzen mit Natriumnitrit in die Diazoverbindung übergeht und beim Ausschütteln mit Aether als Diazobenzolchlorid in wässeriger Lösung bleibt, während

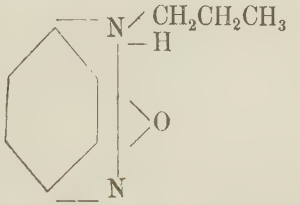
1) Nitrosoäthylanilin, Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 218.

allenfalls gebildetes Nitrosodipropylanilin auch als salzsaures Salz in wässeriger Lösung bleibt.

Die oben besprochene ätherische Lösung des Nitrosopropylanilins wird mit Kaliumcarbonat gut getrocknet und der Aether abgedunstet.

Das so erhaltene rohe Nitrosopropylanilin hat eine gelblich-braune Farbe und kann direkt behufs Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure und Aether als Verdünnungsmittel versetzt werden.

2) p-Nitroso-(normal)propylanilin.



Dasselbe wird am zweckmässigsten so dargestellt, dass 1 Th. der Nitrosoverbindung mit 2 Gewichtstheilen Aether gelöst wird und zu dieser Lösung 4 Th. (in der Kälte mit Salzsäure gesättigten Alkohols) alkoholischer Salzsäure hinzugefügt werden und die Flüssigkeit dann sich selbst überlassen wird. Nach circa 2 Stunden hat sich in dem Gefäss (Kolben) eine bedeutende Menge einer schönen hellgelben Krystallmasse angesammelt, die direkt colirt werden kann.

Die Krystallmasse wird hierauf mit alkoholischer Salzsäure, dann mit wenig Alkohol und Aether nachgewaschen, damit keine Salzsäure mehr daran hängt, weil letztere besonders bei längerem Aufbewahren des Krystallpulvers zersetzend wirkt.

Aus der Mutterlauge krystallisirt oft noch etwas aus, jedoch ist dies nur dann zu verwenden, wenn es nicht zu lange mit der salzsäurehaltigen Flüssigkeit in Berührung war. Aus diesem salzsauren Salz lässt sich die freie Basis leicht gewinnen. Man löst das salzsaure Salz in Wasser und setzt Ammoniak zu; nach einiger Zeit scheidet sich

dann die Basis als blaue Krystallmasse ab. Die Krystalle werden abfiltrirt oder man schüttelt die ganze Flüssigkeit mit Aether aus und destillirt den Aether ab, da die Nitrosoverbindung in Wasser etwas löslich ist. Nach dem Trocknen der ätherischen Flüssigkeit und Verdunsten des Aethers erhält man die Verbindung in blauen Krystallen.

Um die Verbindung schön krystallisirt zu bekommen, löst man sie in Alkohol auf und setzt Wasser zu, bis eine milchige Trübung entstanden ist. Ueberlässt man diese Flüssigkeit sich selbst, so setzen sich nach einiger Zeit am Rande des Gefässes schöne centimeterlange, stahlblaue Nadeln an, welche bei 59° schmelzen.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$	Gefunden
0,1649 g gaben 0,3912 CO_2 und 0,1093 H_2O.		
C	65,8	65,4
H	7,3	7,4.

Das p-Nitrosopropylanilin löst sich mit grüner Farbe leicht in Alkohol und Aether, jedoch sehr wenig in Wasser. In Benzol ist es ebenfalls leicht löslich, während es in Petroläther unlöslich ist, sodass es aus der Lösung in Benzol durch Petroläther ausgefällt und krystallisirt werden kann.

Mit Säuren, so mit Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, bildet die Basis gut krystallisirbare Salze.

Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustand ein hellgelbes Krystallpulver, das sich leicht in Wasser auflöst. Um es rein zu erhalten, löst man es in Alkohol, dem etwas alkoholische Salzsäure beigemengt ist, auf und setzt Aether zu bis zur beginnenden Krystallisation. Die feinen Nadeln werden nach dem Abfiltriren mit Aether gut nachgewaschen und über Kali im Vacuum getrocknet.

0,1519 g gaben 0,1142 AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{13}N_2OCl$	Gefunden
HCl	18,2	19,0.

Zur weiteren Charakteristik dieser Basis wurde das Nitrosoamin dargestellt.

p-Nitrosopropylanilinnitrosoamin.

Man löst zu diesem Zweck das salzsaure p-Nitrosopropylanilin in wenig Wasser auf, setzt noch etwas Salzsäure und dann langsam eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit zu, von letzterem etwas mehr als die berechnete Menge.

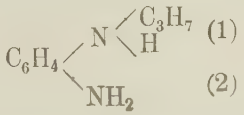
War die Operation vorsichtig und in der Kälte ausgeführt, so scheiden sich bald Blättchen ab, die schwach grünlich gefärbt sind. Dieselben werden filtrirt, mit Wasser nachgewaschen und behufs der Reinigung mit warmem Alkohol aufgelöst. Setzt man zu der concentrirten alkoholischen Lösung wenig warmes Wasser bis zur beginnenden Trübung, so erhält man wieder eine schwach grünlich gefärbte Substanz, die unter dem Mikroskop als ein Aggregat von hellgrünen, wohl ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 69° erscheint.

0,1602 g Substanz gaben 29 cbcm N bei 10° u. 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O$	Gefunden
N	21,7	21,5.

Das Nitrosoamin besitzt, wie oben erwähnt, eine hellgrüne Farbe und krystallisirt in feinen, für das blosse Auge schwer sichtbaren Nadeln (oder Säulen). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Ausserdem giebt es die Liebermann'sche Nitrosoreaction in vorzüglicher Weise.

Propylphenylendiamin,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das p-Nitrosopropylanilinchlorhydrat in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde dann in eine Zinnchlorürlösung eingetragen. Um allzugrossen Ueberschuss von Zinnchlorür zu vermeiden, wurde das $1^1/_2$-fache der berechneten Menge Zinnchlorür in Wasser und wenig concentrirter Salzsäure gelöst.

Giesst man obige Lösung der Substanz in Wasser zu der Zinnchlorürlösung, so bemerkt man, dass die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit entfärbt wird und eine nicht unbedeutende Erwärmung eintritt. Dampft man diese reducirte Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein, so krystallisirt aus der concentrirten Lösung das Zinndoppelsalz in farblosen tafelförmigen Krystallen aus. Dieses Zinndoppelsalz kann mit Natronlauge oder nach dem Auflösen in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Einfacher und bequemer ist folgende Methode: Man versetzt die auf obige Weise reducirte Substanz direkt mit überschüssiger Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Trennt sich der Aether schwer von der Flüssigkeit, so setzt man einen Tropfen Alkohol zu. Diese ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann hierzu direkt alkoholische Salzsäure in geringem Ueberschuss zugefügt. Es fällt dann das salzsaure Salz des Propylphenylendiamins als ganz weisse amorphe Masse aus.

Zur Darstellung der freien Base löst man das Chlorhydrat in wenig Wasser und setzt Natronlauge oder besser eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat zu. Die Basis fällt schön weiss aus und kann direkt abfiltrirt werden, oder man schüttelt wieder mit Aether aus, trocknet den Aether und verdampft. Die Base bildet Blättchen, welche anfangs beinahe farblos sind, an der Luft und am Licht sich aber röthlich färben. Um die Verbindung rein zu erhalten, wurde sie in Benzol gelöst und Petroläther zugesetzt. Bei längerem Stehen, besonders beim Einwerfen eines Krystalls, bilden sich concentrisch gruppirte Krystallaggregate von weisser Farbe.

0,5304 g der umkrystallisirten Verbindung ergab 1,3898 CO_2 und 0,4409 H_2O.

0,0883 g gaben 14,2 cbcm Stickgas bei 7° und 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2$	Gefunden
N	18,7	18,8
C	72,0	71,5
H	9,3	9,2.

Das Propylphenylendiamin siedet bei circa 281° (uncorr.) constant und destillirt unzersetzt. Das Destillat erstarrt in der Kältemischung zu einem strahligen Produkt. In reinem Zustand lässt es sich lange unzersetzt aufbewahren. In unreinem Zustand wird der in der Kältemischung erstarrte Körper bald wieder flüssig und das anfangs gelbe Oel färbt sich rothbraun.

Die Basis ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, dagegen schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

Als Base bildet sie mit Säuren Salze, von denen hier das salzsaure Salz genauer untersucht wurde.

Um das Chlorhydrat krystallisirt zu erhalten, wurde das feste salzsaure Salz, das sich in concentrirtem Alkohol sehr wenig löst, mit Alkohol erwärmt und in die heisse Lösung warmes Wasser eingespritzt, bis alles gelöst war. Beim Erkalten scheidet sich das Propylphenylendiaminchlorhydrat $C_6H_4NH_2NHC_3H_7$, 2 HCl in wohl ausgebildeten, glänzenden Tafeln aus.

Es löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Spaltungsproducte des p-Nitrosopropylanilins.

Es wurde hierbei das Verfahren von Ed. ter Meer[1]) zur Darstellung des Nitrosophenols eingeschlagen.

300 g Wasser wurden mit 60 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1,2 mit Dampf in einem Rundkolben zum Kochen erhitzt und dann 7 g salzsaures p-Nitrosopropylanilin auf einmal möglichst rasch eingetragen. Der Wasserdampf mit dem Propylamin wurde durch einen langen Kühler geleitet,

1) Siehe dessen Dissertationsschrift, München 1875.

der unten mittelst eines Vorstosses in 10 procentiger Salzsäure mündete. Nachdem so 10 Minuten lang ein kräftiger Wasserdampfstrom hindurchgeleitet worden war, zeigte die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe (die gelbliche war verschwunden). Der Kolbeninhalt wurde dann möglichst schnell abgekühlt und dann durch ein Faltenfilter filtrirt, um geringe Mengen von unzersetzter Base oder harzigen Bestandtheilen wegzubringen.

Alsdann wurde mit kalter verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Man bemerkt den Neutralisationspunkt leicht am Umschlag der Farbe von Rothbraun in's Grünliche. Hierauf wurde mit Aether extrahirt und das gelöste Nitrosophenol nach dem Verfahren von ter Meer mit Ammoniak und CO_2 gersinigt. Man erhält dabei eine sehr gute Ausbeute an Nitrosophenol. Zur weiteren Charakteristik des Nitrosophenols wurde das Kaliumsalz, eine grüne Verbindung, dargestellt.

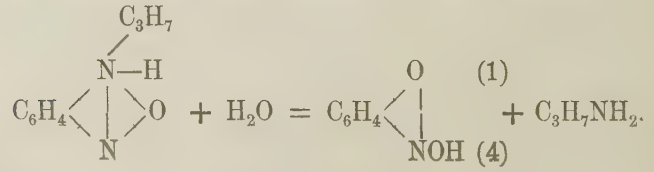
Der mit Wasserdämpfen übergetriebene Theil wurde eingedampft, bis das salzsaure Propylamin auskrystallisirte. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Aus seiner concentrirten wässerigen Lösung krystallisirte auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz des Propylaminchlorhydrats aus, das abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurde. Der Rückstand wurde aus heissem Wasser in schönen gelben Nadeln krystallisirt erhalten.

0,1110 g gaben 0,0408 Pt.

	Berechnet für $(C_3H_7NH_2ClH)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	37,1	37,1.

Das Propylamin lässt sich ausserdem als primäres Amin durch den Senfölgeruch nach dem Hofmann'schen Verfahren erkennen.

Der Vorgang bei dieser Spaltung ist also folgender:



Es ist also auch hiermit bewiesen, dass die Nitrosogruppe bei der Umlagerung in die p-Stellung gewandert ist.

p-Nitrosoiobutylanilin.

Zur Herstellung des Isobutylanilins wurde genau so verfahren, wie beim Propylanilin, nur wurde bei dem Kochen am Rückflusskühler auf einem Sandbad erhitzt. Auch die Herstellung des Nitrosamins, sowie des p-Nitrosoisobutylanilins geschah in derselben Weise.

Das p-Nitrosoisobutylanilin, wie es nach dem Abdunsten des Aethers erhalten wird, bildet eine blaue Krystallmasse. Um dieselbe rein zu erhalten, löst man den Körper in möglichst wenig Alkohol auf und lässt erkalten. Das p-Nitrosoisobutylanilin scheidet sich dann in schönen stahlblauen, vielfach verwachsenen, derben Krystallen ab, die bei 93 bis 94° schmelzen. Setzt man aber zur alkoholischen Lösung Wasser, bis eine milchige, grünlich-weisse Ausscheidung entsteht, so krystallisirt es bei längerem Stehen dieser Flüssigkeit in schön blauen Blättchen.

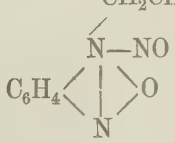
1. 0,2341 g Substanz gaben 0,5730 CO_2 und 0,1726 H_2O.
2. 0,3728 g „ „ 0,9208 „ „ 0,2669 „

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$	Gefunden 1.	2.
C	67,4	66,7	67,4
H	7,85	8,2	7,95.

Das Chlorhydrat wird durch Umkrystallisation analog dem p-Nitrosopropylanilin gereinigt; hellgelbe Nadeln, welche sich in unreinem Zustand an der Luft roth färben und zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
ClH	17,0	17,3.

p-Nitrosoisobutylanilinnitrosamin,



Die Darstellung dieses Körpers ist genau dieselbe, wie beim analogen Körper der vorhergehenden Gruppe. Derselbe bildet hellgrüne Blättchen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser und schwer löslich in kaltem Ligroïn; in heissem löst es sich auf und kann daraus krystallisirt werden.

Zur Analyse wurde seine Lösung in heissem Alkohol mit Wasser versetzt, bis eine Trübung entstand; es krystallisirten dann Blättchen.

0,2001 g Substanz gaben 34,5 cbcm N bei 16° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_2$	Gefunden
N	20,2	19,9.

Isobutylphenylendiamin,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ NH(C_4H_9)\end{cases}.$$

Die Darstellung ist genau dieselbe, wie die des Propylphenylendiamins. Das Isobutylphenylendiamin krystallisirt aus Aether in rautenförmigen Blättchen. Aus Benzol mit Ligroïn oder Petrolätherzusatz krystallisirt es in weissen Blättchen, die sich an der Luft und am Licht röthlich färben, aber immerhin sehr beständig sind. Dieselben fühlen sich fettig an und schmelzen bei 39°. Das Isobutylphenylendiamin lässt sich destilliren und erstarrt dann von selbst.

0,1212 g gaben 0,3253 CO_2 und 0,1106 H_2O.

0,1356 g „ 20 cbcm N bei 4° und 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2$	Gefunden
C	73,1	73,0
H	9,7	10,1
N	17,1	17,4.

Das salzsaure Salz wurde ähnlich dem salzsauren Propylphenylendiamin in Alkohol unter Zusatz von sehr wenig Wasser in der Wärme gelöst und so krystallisirt. Dasselbe

bildet auch weisse Blättchen, die leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslich und in Aether unlöslich sind.

Spaltungsprodukte des Nitrosoisobutylanilins.

Wurde salzsaures p-Nitrosoisobutylanilin mit Natronlauge unter den früher angegebenen Verhältnissen erhitzt, so spaltet es sich in Nitrosophenol und Isobutylamin.

Das Nitrosophenol wurde isolirt wie früher. Das Isobutylamin wurde in 10 procentiger Salzsäure aufgefangen.

Zur Identificirung des Nitrosophenols wurde das Natriumsalz dargestellt, welches in schön rothen Krystallen erhalten wurde.

Die Lösung des salzsauren Isobutylamins wurde eingedampft und das salzsaure Isobutylamin aus Alkohol umkrystallisirt. Das Platindoppelsalz aus heissem Alkohol krystallisirt ist ein schön gelbes Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop als ein Aggregat von säulenförmigen Kryställchen erscheint.

0,1025 g gaben 0,0360 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
$(CH_2CH\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}NH_2ClH)_2PtCl_4$		
Pt	35,3	35,1.

Das Amin wurde nach Hofmann in das entsprechende Senföl übergeführt und liess den charakteristischen Geruch sehr leicht erkennen.

3) Nitrosamin des α-Dinaphtylamins,
$C_{10}H_7N(NO)C_{10}H_7$.

Zur Darstellung desselben wurde von dem α-Dinaphtylamin ausgegangen, welch' letzteres nach der Methode von Girad und Vogt[1]) bei circa 280° dargestellt wurde. Das Verfahren zur Darstellung des Nitrosamins war das von Landshoff[2]) angegebene.

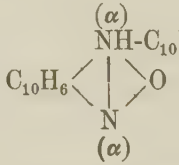
---

1) Bull. soc. chim. 18, 68.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 641.

α-Dinaphtylamin wurde in Eisessig gelöst und zwar in so viel, dass die Lösung in der Kälte gerade gesättigt. Hierauf wurde unter fleissigem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge fein pulverisirtes Natriumnitrit in kleinen Portionen und unter guter Kühlung zugesetzt, wodurch das Nitrosamin sich in ganz kurzer Zeit sofort als fester Körper ausscheidet. Da jeder Versuch, es aus Benzol unter Zusatz von verdünntem Alkohol zu krystallisiren, misslang — das wässerig Benzol verursachte immer eine Verharzung — wurde es abfiltrirt, mit Eisessig und dann mit Alkohol gut ausgewaschen.

Nitroso-α-dinaphtylamin,



Dieses durch Auswaschen gereinigte Notrosamin wurde getrocknet, mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht Aether versetzt und dann das gleiche Gewicht alkoholische Salzsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich roth und nach 3 bis 4-stündigem Stehen scheidet sich ein compacter Kuchen aus, der abfiltrirt und gut ausgewaschen wird und zwar zuerst mit einem Gemisch von Aether mit alkoholischer Salzsäure. Es empfiehlt sich dabei, die ganze Masse in einen Kolben zu bringen, nachdem sie vorher zerrieben wurde, und sie mit obigem Gemisch gut zu digeriren, wiederum zu filtriren und dann mit Alkohol und Aethergemisch zu waschen, bis die Flüssigkeit klar abläuft. Es bleibt sodann das grün gefärbte Chlorhydrat des Nitroso-α-dinaphtylamins auf dem Filter. Da die Nitrosoverbindung eine sehr schwache Basis ist, so wird dieses grüne salzsaure Salz schon durch Wasser theilweise zerlegt, indem die Farbe in eine schmutzigbraune umschlägt.

Um die Basis darzustellen, wurde das Salz in Wasser suspendirt mit wässerigem Ammoniak zersetzt, wobei es

sich schön roth färbt. Diese rothe Verbindung wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen fein gepulvert und in heissem Alkohol gelöst, die warme filtrirte Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser versetzt, bis eine schwache Trübung entstand.

Beim Erkalten scheidet sich zuerst häufig etwas Harz ab, man giesst dann die ganze Flüssigkeit in einen anderen Kolben und lässt weiter krystallisiren. Es scheiden sich dann rothe Blättchen aus, die abfiltrirt werden. Aus der Mutterlauge kann noch mehr reine Nitrosoverbindung durch Zusatz von viel Wasser gewonnen werden, nur muss die Flüssigkeit längere Zeit stehen. Die so erhaltene rothe Verbindung wird noch 3 bis 4 mal wie eben beschrieben durch Auflösen in Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser umkrystallisirt; so erhält man das Nitroso-α-dinaphtylamin, welches grosse Krystallisationsfähigkeit besitzt, in prachtvollen dunkelrothen, glänzenden Nadeln, die unter dem Mikroskop als gut ausgebildete Prismen erscheinen und bei 169° schmelzen.

0,0888 g gaben 0,2629 CO_2 und 0.0416 H_2O.
0,1088 „ „ 9 cbcm Stickgas bei 15° und 741 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O$	Gefunden
C	80,3	80,7
H	5,0	5,3
N	9,4	9,4.

Das Nitroso-α-dinaphtylamin ist fast unlöslich in Wasser, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Benzol, besonders beim Erwärmen. Besonders leicht löst es sich in Chloroform und Aether. In Eisessig löst es sich ziemlich leicht, weniger in Ligroïn. Die Lösungen besitzen eine gelbrothe bis dunkelrothe Farbe, je nach der Concentration.

Amido-αdinaphtylamin.

$$C_{16}H_6\begin{matrix}(\alpha)\\ NH\\ NH_2\\ (\alpha)\end{matrix}C_{10}H_7.$$

Die Reduction des Nitroso-α-dinaphtylamins wurde auf zwei verschiedene Arten vorgenommen und es resultirte in beiden Fällen derselbe Körper, insofern als die beiden Körper gleichen Schmelzpunkt und ähnliche Krystallisationsformen besitzen.

Zur Darstellung der Amidoverbindung wurde die Nitrosoverbindung in Alkohol gelöst und in eine erwärmte Zinnchlorürlösung eingetragen. (Zu diesem Zwecke wurde das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge Zinnchlorür in Wasser unter Zusatz von Salzsäure aufgelöst).

Bei der Reduction färbt sich die Flüssigkeit immer vorübergehend blau, welche Farbe aber mit dem Weiterschreiten der Reduction bald wieder verschwindet, und die ganze Flüssigkeit wird zuletzt farblos.

Die obige noch heisse Lösung wurde in überschüssige Natronlauge eingetragen. Schüttelt man diese Flüssigkeit dann mit Aether aus und dunstet den Aether nach dem Trocknen ab, so hinterbleibt ein rothbrauner Rückstand, der aus wenig Benzol umkrystallisirt wurde. Bei oftmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man so die Amidoverbindung als wachsgelben Körper, der unter dem Mikroskop gut ausgebildete derbe Krystalle erkennen lässt.

Im unreinen Zustand setzt sich die Amidoverbindung in Form von Warzen an den Wänden des Krystallisationsgefässes fest.

Der so erhaltene gelbe Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in Aethylacetat und Eisessig, dagegen schwer in Ligroïn und Petroläther.

Concentrirte sowie verdünnte Salzsäure löst ihn selbst beim Kochen nur sehr wenig auf, jedoch lässt sich ein salzsaures Salz erhalten durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung des Amidokörpers. Gegen

Oxydationsmittel verhält sich dieser Körper ähnlich den Diaminen, indem er Farbenreactionen zeigt.

Die Reduction der Nitrosoverbindung wurde auch in alkoholischer Lösung durch Schwefelammonium vorgenommen.

Man setzt zur mässig concentrirten alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers eine concentrirte Lösung von Schwefelammonium und lässt einige Zeit (circa 24 bis 36 Stunden) stehen. Giesst man diese Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab, der filtrirt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol krystallisirt wurde.

0,2775 g Substanz gaben 0,8557 CO_2 und 0,1629 H_2O.

0,1687 „ „ „ 15,0 cbcm Stickgas bei 20° und 743 mm Barometerstande.

	Berechnet	Gefunden
C	84,5	84,1
H	4,6	6,3
N	9,9	9,9.

Spaltungsproducte des Nitroso-α-dinaphtylamins.

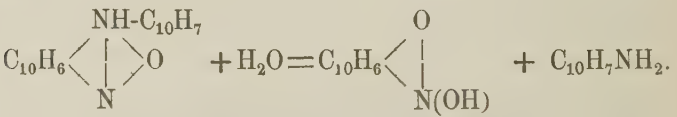
In einem Rundkolben wurde verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) durch Wasserdampf erhitzt und mittelst eines Tropftrichters die alkoholische Lösung des Nitrosokörpers verhältnissmässig rasch zugegeben; die Reaction ist beendigt, sobald der Farbenumschlag eingetreten ist, was gleich, nachdem der Nitrosokörper völlig zugesetzt ist, eintritt. Das Einleiten von Wasserdampf hat den Zweck, den Alkohol zu verdampfen, den man zweckmässig durch einen Kühler verdichtet und auffängt. Die Anwendung einer alkoholischen Lösung bringt den Vortheil, dass sich beim Eintragen in die erhitzte Schwefelsäure das Reactionsproduct nicht zusammenballt oder verharzt, was beim Eintragen von fester Substanz leicht geschieht.

Giesst man den Inhalt des Rundkolbens nachher aus, so krystallisiren bei dem Erkalten schöne Nadeln aus.

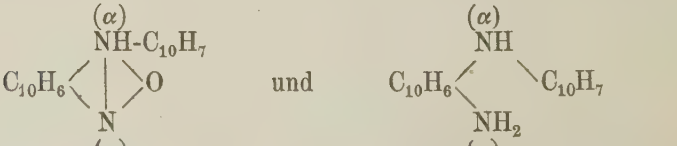
Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen und in Natronlauge gelöst. Aus der filtrirten alkalischen Lösung fällt man durch verdünnte Schwefelsäure das Spaltungsproduct in Form eines weissen Niederschlags wieder aus. Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen Nadeln und verhält sich sowohl nach seinen allgemeinen Eigenschaften, als auch bei der Oxydation wie α-Nitrosonaphtol. Es wurde nach der Methode von Fuchs[1]) durch Oxydation mit Ferricyankalium in den entsprechenden Nitrokörper übergeführt. Derselbe wurde ebenfalls durch Auflösen in Natron und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt und lieferte beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelbe Nadeln, die bei 163 bis 164° schmolzen und somit ist das Spaltungsproduct, schon seiner weissen Farbe halber, identisch mit dem weissen α-Nitroso-α-naphtol und das bei 163 bis 164° schmelzende Oxydationsproduct desselben ist das α-Nitro-α-naphtol.

Das Filtrat vom Nitrosonaphtol wurde mit Natronlauge versetzt, wodurch α-Naphtylamin ausgefällt wurde, das durch Schmelzpunkt, Geruch und Eigenschaften als solches leicht zu erkennen war.

Aus diesen Spaltungsproducten ist somit die Constitution des Nitrosokörpers sowie des Diamins unzweifelhaft zu erkennen, da sich die Spaltung nach der folgenden Gleichung vollzieht:



Aus diesen Spaltungsproducten ergiebt sich für den Nitrosokörpen sowie für den Amidokörper die nachfolgende Constitution:



Nitrosodinaphtylamin und α-Amido-α-Dinaphtylamin.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 629.

Reductionsproduct des Nitrosophenyl-α-naphtylamins.

Wird das von Fischer und Hepp[1]) beschriebene Nitroso-α-naphtylphenylamin in analoger Weise wie Nitroso-α-dinaphtylamin reducirt, so resultirt ein Körper, der aus Benzol in schönen glänzenden Blättchen, aus Alkohol aber in schönen glänzenden Nadeln krystallisirt, welche letztere bei 148° schmelzen.

0,2565 g Substanz gaben 28,0 cbcm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
N	11,9	12,3.

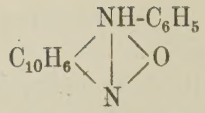
Das α-Amidophenylnaphtylamin verhält sich wie die übrigen substituirten Diamine. Seiner Entstehung gemäss ist es gleichzeitig primäres und secundäres Amin. Es löst sich nur in heisser Salzsäure leicht auf. Versetzt man diese Lösung mit α-Naphtol und dann mit Natriumnitrit, so entsteht auf Zusatz von Soda ein rother Azofarbstoff.

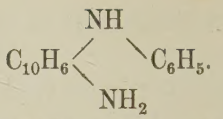
Spaltungsproducte des Nitrosophenyl-α-naphtylamins.

Trägt man diese Nitrosoverbindung in heisse verdünnte Schwefelsäure ein und kocht kurze Zeit, so scheiden sich schon während des Kochens farblose Nadeln ab. Die nach dem Erkalten abfiltrirten Nadeln verhalten sich dem α-Nitrosonaphtol ähnlich und geben bei der Oxydation ebenfalls α-Nitronaphtol. Aus dem Filtrat kann nach dem Zusatz von Natronlauge mit Aether Anilin extrahirt werden, das durch seine Reaction unzweifelhaft identificirt wurde. Aus diesen Spaltungsproducten geht hervor, dass in diesem Falle die Nitrosogruppe sich im Naphtyl und zwar in der α-α-Stellung befindet, so dass dem Nitrosokörper und dem Amidokörper nachfolgende Constitutionsformeln zukommen:

---

1) Daselbst 19, 2194.





Bemerkenswerth ist jedenfalls die Thatsache, wie bereits anfangs erwähnt, dass die Nitrosobase der α-Naphtylaminreihe nicht bloss durch Natronlauge, wie die analogen Nitrosobasen der Phenylreihe, sondern noch viel leichter durch verdünnte Schwefelsäure in Nitrosonaphtole und die primären Amine gespalten werden. Das Nitrosodimethylanilin lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur sehr unvollkommen in Nitrosophenol spalten.